

Helsinki 9.11.2000

101089985

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 24 NOV 2000

WIFO

PCT



Hakija
Applicant

Laitinen-Vellonen, Sakari
Jyväskylän mlk

Patenttihakemus nro
Patent application no

19992158

Tekemäsvuosi
Year of making

06.10.1999

Kansainvälinen luokka
International class

G01N

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä ja laitteisto nesteen analysoimiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

MENETELMÄ JA LAITTEISTO NESTEEN ANALYSOIMISEKSI

Keksinnön kohteena on menetelmä ja laitteisto nesteen analysoimiseksi, jossa vakiotilaan saatettu neste johdetaan eri aineista olevien polarografisten elektrodiparien läpi kunkin parin muodostuessa työelektrodista ja vastaelektrodista, joiden antaman informaation perusteella tunnistetaan tutkittava neste vertaamalla mittaustulosta ennakkoon tutkittujen tunnettujen näytteiden mittaustuloksiin.

Patenttijulkaisuissa US 5,393,399 ja EP 692711 on esitetty menetelmä polarografista analysointia varten käytettävien nesteen vakioitamisesta. Suomalaisessa patenttihakemuksessa 892351 on esitetty lisäksi eräs kertakäyttöinen sähkökemiallinen anturi, joka on tarkoitettu lääketieteelliseen käyttöön. Yleisesti tunnettujen antureiden käyttöalue on kapea siten, että ne pystyvät mittaamaan vain harvoja ennalta määrättyjä aineita ja niiden pitoisuuksia nesteessä.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada uudenlainen menetelmä ja mittauslaitteisto, jolla on mahdollista analysoida neste, jossa on jokin tai joitain aineita huomattavan suuresta ennalta määrätystä joukosta. Keksinnön mukaisen menetelmän tunnusmerkilliset piirteet on esitetty oheisessa patenttivaatimuksessa 1 ja vastaavan laitteiston tunnusmerkilliset piirteet on esitetty patenttivaatimuksessa 5. Yleensä menetelmä edellyttää näytteen vakiointia ja usean elektrodiparin käyttöä, jotta tuloksiin saadaan riittävä resoluutio. Elektrodiparien muodostamat potentiostaatit ja yleensä myös pH-anturi muodostavat näytteestä tulosavaruuden. Riittävän moniulotteisessa tulosavaruuksessa kullakin aineella on löydettävissä muista erottuva tunnistavektori. Edullisimmin polarografiset mittaukset suoritetaan monitunnistinkennossa, jossa elektrodiparit on järjestetty säteittäisesti tulokanavan suhteen, johon on sijoitettu yhteinen referenssielektrodi. Tämän avulla mittaukset eivät häiritse toisiaan ja kussakin mittauksessa nesteellä on samat ominaisuudet.

Seuraavassa keksintöä kuvataan viittaamalla oheisiin kuviin, jotka esittävät erästä keksinnön mukaista menetelmää ja siinä käytettyä anturia sekä ohjelmaa.

- 5 Kuva 1 esittää mitattavan nesteen virtauskaaviota.
- Kuva 2 esittää monitunnistinanturin poikkileikkausta.
- Kuva 3 esittää kuvan 2 anturin elektrodikantta.
- Kuva 4 esittää kuvan 2 anturin kanavaosaa.
- Kuva 5 esittää ohjelman lohkokaaviota pelkistettynä.

10

line-anturin, jolla tunnistetaan tarkkailtavaan nesteeseen liuenneita aineita ja niiden pitoisuusmuutoksia. Aineiden tunnistus perustuu työelektrodeilla tapahtuviin polarografisiin ja sähkökemiallisiin ilmiöihin sekä tietokoneen avulla toteutettuun keinoälyyn, joka hyödyntää ennakkoon määriteltä tietokantaa.

15

20

Kuvan 1 mukaisesti mittauksen nestevirtauspiiriin kuuluu teflonsuodin 11, lämpötila-anturi 12, lämmitysvastus 13, toinen lämpötila-anturi 14, pH:n mittausanturi 15, anturiyksikkö 16, virtausmittari 17 ja näytepumppu 18. Lämpötila-anturit 12 ja 14 sekä lämmitysvastus muodostavat PID-säätimen kanssa lämpötilan vakiointielimet, joka on erityisen oleellinen. Samoin pH:n mittaus on myös tärkeä varmistus mittauksen vakavoimiseksi tai se voidaan liittää omaksi vektoriksi tulosvaruuteen.

25

30

Ensimmäisenä näytteenottolinjassa oleva muutaman kymmenen mikronin teflonsuodattimen 11 avulla poistetaan suurimmat kiintoaineet näytteestä. Suodattimen molemmille puolille liitetään vastavirtahuuhtelua varten suodattimen huuhteluvesilinjat (ei-esitetty). Suodattimena käytetään lääketeollisuudessa käytettävää suodatinta. pH-mittarina 15 on kaupallinen differentiaalianturi, joka kytketään läpivirtausastialla näytelinjaan.

35

Varsinainen aineiden tunnistusanturi 16 koostuu edullisemmin kuudesta tai useammasta mittauskennosta, jotka sijaitsevat säteittäin referenssielektrodin ympärillä. Periaatteessa ne

Mittaustapahtumassa analysoitava neste johdetaan pumpulla suodattimeen 11, lämmitysmo­dulin 12, 13, 14 ja pH-mittarin 15 kautta mittausken­noon 16. Ennen nesteen analysointia neste lämmitetään lämmitys­elementissä 12, 13, 14 vakio­lämpötilaan ja säädetään virtausnopeus optimaal­uudelle, jolloin saadaan mit­taus ennen näytteen varsinaista analysointia.

Mittauskennossa 16 olevat työelektrodit 27, 27' viritetään
15 herkiksi tutkittaville aineille syöttämällä virtaa differenti-
aalivahvistimilla vastaelektrodin 28, 28' ja liuoksen kautta
työelektrodeihin 27, 27', kunnes saavutetaan tavoitepotentiaa-
lit työelektrodien 27, 27' ja referenssielektrodin 26 välillä.
Virran suuruus määräytyy tavoitepotentiaalista, liuoksen omi-
20 naisuudesta ja työelektrodien materiaalista. Tavoitepotentiaa-
lit määritellään mittalaitteella ajetuista polarisaatiokäyris-
tä.

25 Laitteen mittauksen perustasoksi määritetään ne mittauskennojen
virtasignaalitasot, jotka saadaan puhtaalla nesteellä esimer-
kiksi vedellä. Perustasoa päivitetään ajoittain laitteen muis-
tiin, jos sen muutosnopeus ja suuruus eivät ole ennalta määri-
teltyjä tasoja suuremmat. Lisättäessä esim. ruokasuolaa puhtaa-
seen veteen, virtasignaalitasot muuttuvat suhteessa perustasoon
30 ja toisiinsa verrattuna. Näistä saaduista mittaussignaaleiden
suhteellisista muutoksista määritellään lisätty aine ja sen
määrä.

35 Aineiden tunnistus tapahtuu muodostamalla virtamittaustuloksista moniulotteisessa avaruudessa oleva suuntavektori, jota verrataan laitteen muistissa oleviin laitteelle opetettuihin vektoreihin. Jos saatu vektori on tarpeeksi lähellä kirjastossa olevaa vektoria, niin tämä tunnistetaan opetetuksi aineeksi.

Itseisarvoltaan suurimman tai suurimpien mittausvektorien voimakkuudesta määritellään konsentraatio.

Vektorikirjasto muodostetaan altistamalla laitetta halutuilla aineilla ja tallettamalla näistä saadut suuntavektorit laitteen muistiin. Näistä anturisignaaleista muodostettuja suuntavektoreita "aineen tunnistinjälkiä" voi olla laitteen muistissa useita satoja. Laite muodostetaan edullisesti modulaariseksi, jolloin laitteisto on helposti muokattavissa erilaisiin sovellutuksiin. Mittausanturi on yksi kompakti paketti, joka sisältää mittauskennon ja galvanisen eristys- ja elektronikan. Varsinainen tiedonkäsittely, tunnistus ja suuntavektorikirjaston ylläpito tapahtuu erillisellä kaupallisella ja nopealla, tehokkaalla mikroprosessorikortilla, esim. PC-104. Muut elementit ovat itsenäisiä paketteja, jotka liitetään toisiinsa kiinteällä virtauskanavalla. Eri elementit asennetaan metalliseen koteloon, jossa on liitännät näytteenotto- ja poistolinjalle, tietoliikenneyhteyksille sekä erilaisille tehonsyöttöyksiköille.

Jokaisella mittauskennolla on oma analogiaelektroniikkakortti, jolla sijaitsee jokaisen mittauskennon potentiostaatit ja itse diagnostiikkaan liittyvät mittaukset. Analogiakortit kytketään väylällä mittausanturin tietokoneeseen. Lisäksi mittausanturissa on analogiakortti, joka huolehtii nesteen lämpötilan- ja virtauksen säädöstä sekä pH-mittauksesta.

Ohjelmisto jakautuu kolmeen eri osa-alueeseen: polarisatiokäyrien ajaminen, tunnistettavien ja häiriöaineiden opettaminen ja varsinainen aineiden tunnistus, kuva 5. Polarisaatiokäyrien ajaminen tapahtuu antamalla mittauskennolle lähtö- ja loppupotentiaalit, muutospotentiaali ja tasoittumisaika. Nesteenä käytetään ns. tutkittavaa puhdasta nestettä, esimerkiksi puhdasta pohjavettä.

Tämän jälkeen ajaminen käynnistetään, jolloin potentiostaatille annetaan tavoitteeksi lähtöpotentiaali ja potentiostaatti ajaa referenssi- ja työelektrodin väliin halutun jännitteen syöttä-

mällä virtaa vastaelektrodin ja liuoksen kautta työelektrodille. Potentiaali pysyy tässä potentiaaliarvossa tasoittumisajan, jonka jälkeen suoritetaan virranmittaus. Seuraavaksi annetaan potentiostaatille uusi tavoite, joka on muutospotentiaalia suurempi kuin edellinen tavoitearvo. Tässä arvossa jälleen potentiaali pysyy tasoittumisajan, jonka jälkeen uudelleen mitataan virta. Tällä tavoin jatketaan, kunnes saavutetaan loppupotentiaali. Näistä saaduista potentiaali- ja virta-arvoista piirretään käyrä, josta nähdään haluttu tavoitepotentiaali. Jokaiselle elektrodiparille valitaan tavoitepotentiaali ja se säädellään vastaavalla tavalla. Käytettyjen elektrodien reaktiot ja siten anturin antamat virtasignaalit ovat minimisäään.

Opetus- ja tunnistustilassa potentiostaatteihin asetetaan nämä tavoitepotentiaalit ja näillä tavoitepotentiaaleilla saadut anturin virtasignaalit ovat nk. anturin perustaso, johon muutoksia verrataan.

Opettaminen tapahtuu kierrättämällä tunnettua ainetta anturin läpi ja mittaamalla tästä saadut virta-arvot. Näistä saaduista virta-arvoista muodostetaan erillisellä ohjelmalla luokkavektori. Eri aineista saadut luokkavektorit talletetaan laitteen muistiin ainekirjastoiksi.

Tunnistaminen suoritetaan mittaamalla nesteestä saadut virta-arvot ja muodostamalla siitä luokkavektori. Tästä saatua luokkavektoria verrataan laitteen muistissa oleviin vektoreihin. Jos mitattu vektori on tarpeeksi lähellä jotain laitteen muistissa olevaa vektoria, niin tämä tunnistetaan täksi aineeksi.

Kuvan 2 mukaisesti mittausanturiin 16 kuuluu runko-osa 22 ja elektrodikansi 21. Runko-osassa 22 on tulokanava 23, joka jakautuu säteittäisesti mittauskanaviin 25, joiden päässä on poistokanavat 24, jotka yhdistetään jälleen yhteen sopiviin letkuin (ei esitetty).

Elektrodikannessa 21 on teflonkerros 19, joka kiinnittää elekt-
rodit 26, 27, 28 kanteen. Kansi 21 koostuu siten runko-osasta
20 ja teflonkerroksesta 19, jossa on mainitut elektrodit ase-
tettuna säteittäin virtauskanavien 25 mukaisesti. Referens-
5 sielektrodi 26 on sijoitettu tulokanavan 23 kohdalle.

Elektrodiparien materiaalit valitaan halutun sovellusalueen
mukaisesti. Oleellista on se, että kukin elektrodipari on eri-
lainen ja mittaa omalla jännitealueellaan näytteen ominaisuuks-
10 sia. Elektrodien materiaalina voivat olla esim. platina, kulta,
ja lasi.

7
62

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä nesteen analysoimiseksi, jossa vakiotilaan saatet-
tu neste johdetaan eri aineista olevien polarografisten elekt-
5 rodiparien (27, 28) läpi kunkin parin muodostuessa työelektro-
dista (27) ja vastaelektrodista (28), joiden antaman informaa-
tion perusteella tunnistetaan tutkittava neste vertaamalla
mittaustulosta ennakkoon tutkittujen tunnettujen näytteiden
mittaustuloksiin, tunnettu siitä, että mittaus tehdään toisis-
10 teen riippumattomasti vähintään kolmella elektrodiparilla (27
28, 27', 28') sekä jollain referenssielektrodi (26) ja
mittaustuloksista muodostetaan mittauskäyrästä ja kullekin
aineelle on tunnetun näytteen mittauksien perusteella määrätty
oma tunnistejälki, jolloin mittaustuloksia verrataan eri ainei-
15 den tunnistejälkien muodostamaan tietokantaan, josta valitaan
yksi tai useampi mittaustuloksia vastaava aine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä,
että elektrodiparit (27, 28, 27', 28') on asetettu tulokanavas-
20 ta (23) säteittäisesti johdettuihin mittauskanaviin (25) ja
yhteinen referenssielektrodi (26) on sijoitettu tulokanavaan
(23).

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä,
25 siitä, että analysoitava neste suodatetaan, lämmitetään va-
kiolämpötilaan ja mitataan sen pH ennen polarografista ana-
lysointia.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, tunnet-
tu siitä, että polarografisia elektrodipareja on vähintään
30 kuusi.

5. Mittauslaitteisto nesteen analysoimiseksi, johon laitteis-
toon kuuluvan mittauskennon läpi vakiotilaan saatettu neste
35 johdetaan ja jossa on useita elektrodipareja (27, 28, 27', 28')
tulokanavan (23) suhteen säteittäin kunkin parin muodostuessa
työelektrodista (27) ja vastaelektrodista (28), tunnettu siitä,
että tulokanavassa (23) on yhteinen referenssielektrodi (26),

ja sanotut elektrodiparit (27, 28, 27', 28') on sijoitettu sinänsä tunnetulla tavalla säteittäisiin mittauskanaviin (25), jolloin kussakin mittauspiirissä on kolme elektrodia.

- 5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että ainakin yhden elektrodin (27, 28) materiaali kuuluu ryhmään: platina, kulta, hopea, rauta Fe_3 , rauta Fe_2 , ruostumaton teräs, cadmium, kupari, lasi.
- 10 7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että laitteiston nestevirtauspiiriin (10), kuuluu ennen mittauskennoa (16) suodatin (11), tutkittavan nesteen lämpötilan vakiointielimet (12, 13, 14) ja pH:n mittauselimet (15).
- 15 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että laitteiston nestevirtauspiiriin (10) virtausanturi (17) ja näytepumppu (18)

L-SENS1.DSF

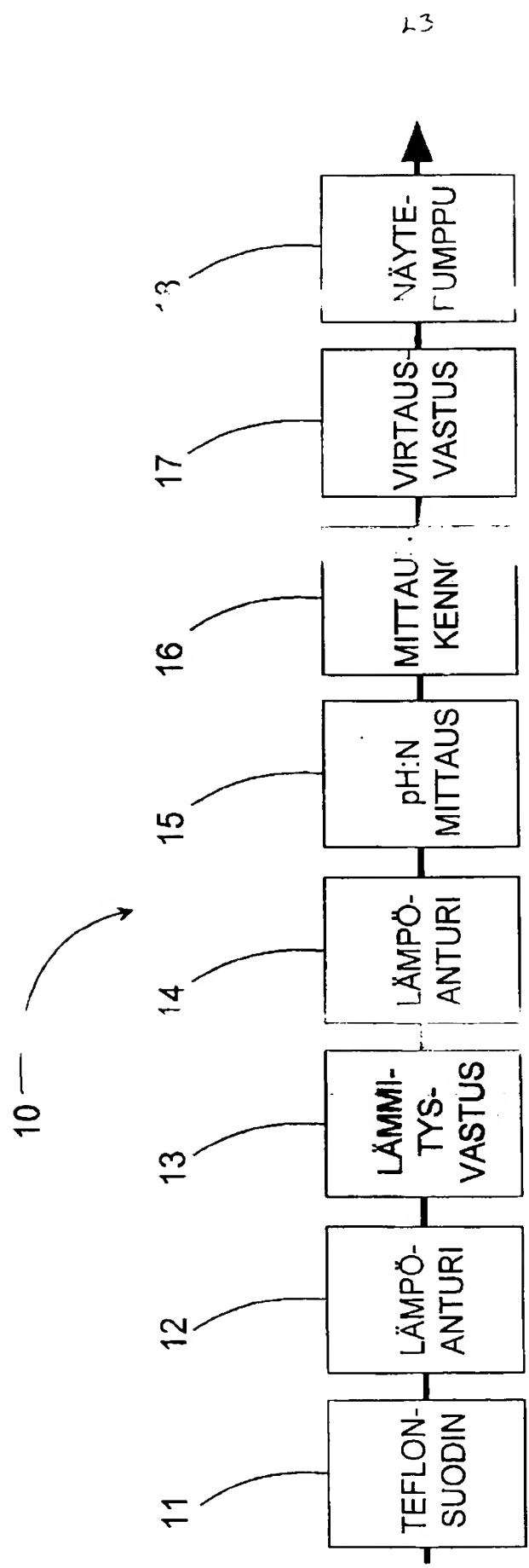


Fig. 1

L-SENS1.DSF

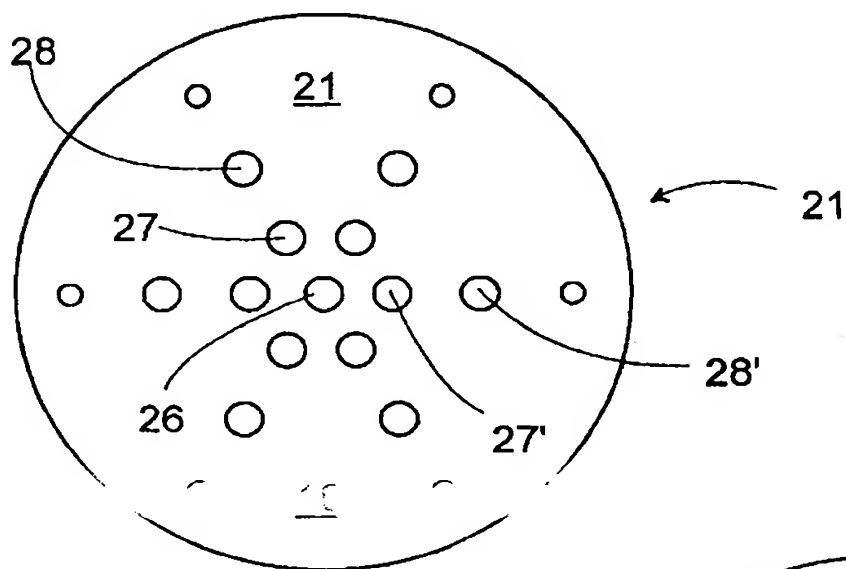
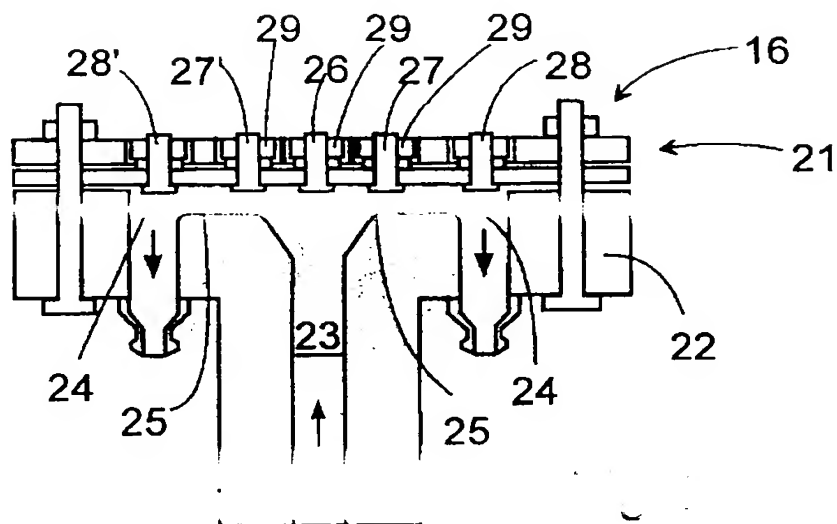


Fig. 3

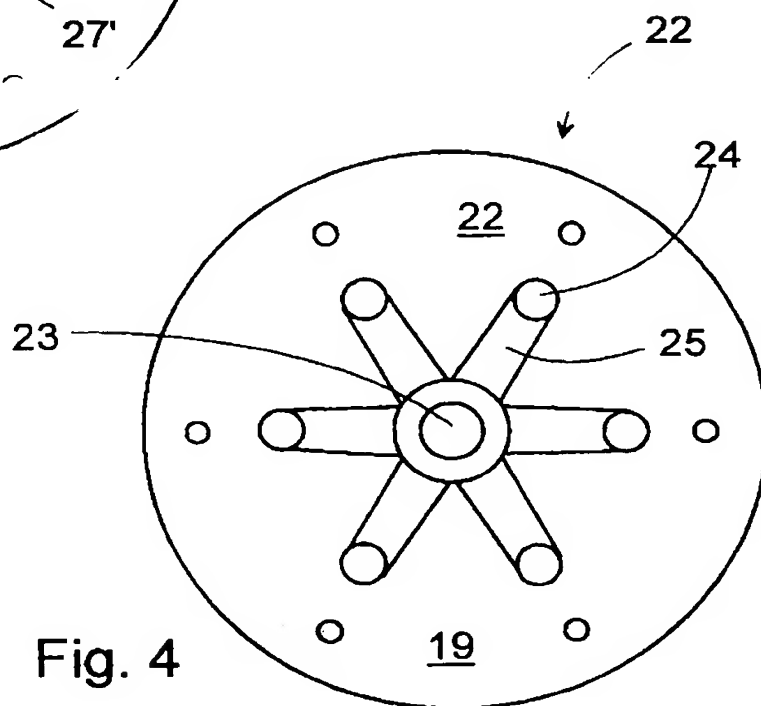


Fig. 4

FAKUVAT405POLA.abc

Fig. 5

